

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-095608

(43)Date of publication of application : 03.04.2003

(51)Int.Cl.

C01B 3/32
 C01B 3/34
 C01B 3/56
 H01M 8/04
 H01M 8/06

(21)Application number : 2001-288040

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 21.09.2001

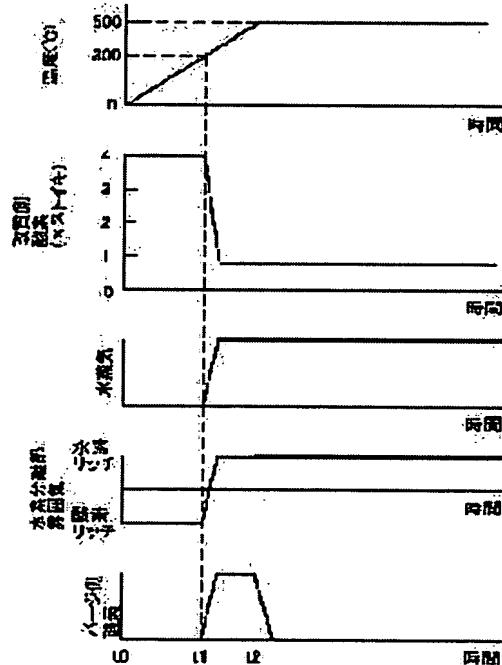
(72)Inventor : AOYAMA SATOSHI
 SATO HIROMICHI
 NAKADA TOSHIHIDE
 ITO NAOKI

(54) START-UP METHOD OF APPARATUS FOR GENERATING HYDROGEN HAVING HYDROGEN SEPARATION MEMBRANE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To curb hydrogen embrittlement of a hydrogen separation membrane at a low temperature in an apparatus for generating hydrogen.

SOLUTION: Start-up control is performed according to a temperature of the hydrogen separation membrane at start-up in the apparatus for generating hydrogen having the hydrogen separation membrane to separate hydrogen from a reformed gas. When the hydrogen separation membrane is in a low temperature state, learn-burn is initiated for warming-up in a reforming equipment while curbing generation of hydrogen. At the time t1 when the temperature of the hydrogen separation membrane reaches a level of temperature, at which the hydrogen embrittlement dose not occur, a reforming starts. At this time, oxygen is supplied to hydrogen transmitted through the hydrogen separation membrane to burn it for further accelerating the warming-up. At the time t2 when the temperature reaches an operation temperature, the oxygen supply at purging side is stopped to stop the burning of hydrogen and the operation of the apparatus shifts in a steady operation.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] refining of a predetermined raw material -- hydrogen -- with the refining section which is hydrogen generation equipment which generates rich gas, reforms said raw material and generates reformed gas. The feed zone which supplies the matter which said refining takes to this refining section, and the hydrogen demarcation membrane which penetrates hydrogen selectively, And the hydrogen separation section which separates hydrogen into said hydrogen passage side from the reformed gas which was equipped with the reformed gas passage and hydrogen passage which have been arranged on both sides of this hydrogen demarcation membrane, and was supplied to said reformed gas passage, Hydrogen generation equipment equipped with the hydrogen control section which controls the hydrogen concentration of the gas supplied to said reformed gas passage at the time of the low temperature with which the predetermined temperature to which the temperature of this hydrogen separation section becomes settled according to the construction material of a hydrogen demarcation membrane is not filled.

[Claim 2] It is hydrogen generation equipment which controls said feed zone to be hydrogen generation equipment according to claim 1, and to raise the rate of the amount of oxygen of as opposed to [in said hydrogen control section / said feed zone supplies a raw material and oxygen to said refining section at least, and] a raw material in the time of said low temperature, rather than the value suitable for hydrogen generation.

[Claim 3] It is hydrogen generation equipment equipped with the control section which controls this oxygen supply device so that it is hydrogen generation equipment according to claim 1 and said hydrogen control section supplies oxygen at the oxygen supply device which can supply oxygen between said refining section and said hydrogen separation section, and the time of said low temperature.

[Claim 4] before being hydrogen generation equipment according to claim 3, controlling either [at least] said feed zone or said oxygen supply device and starting the hydrogen separation in said hydrogen separation section -- said reformed gas passage -- oxygen -- hydrogen generation equipment equipped with the oxygen enrichment control section made into a rich ambient atmosphere.

[Claim 5] Hydrogen generation equipment equipped with the purge gas feed zone which is hydrogen generation equipment according to claim 1, and supplies the purge gas for discharging the separated hydrogen to the hydrogen passage in said hydrogen separation

section, and the control section which controls said purge gas feed zone to suspend supply of said purge gas at the time of said low temperature.

[Claim 6] Hydrogen generation equipment equipped with the purge·gas feed zone which is hydrogen generation equipment according to claim 1, and supplies the purge gas for discharging the separated hydrogen to the hydrogen passage in said hydrogen separation section, and the control section which controls said purge·gas feed zone so that said purge gas serves as said reformed gas and countercurrent flow and said purge gas serves as said reformed gas and this direction style at the time of said low temperature, in performing hydrogen separation.

[Claim 7] It is hydrogen generation equipment with which it is hydrogen generation equipment according to claim 6, and said control section controls the flow rate of said purge gas according to the temperature of said hydrogen separation section.

[Claim 8] Hydrogen generation equipment which it is hydrogen generation equipment according to claim 1, has the heat exchanger between said refining section and the hydrogen separation section, and is equipped with a reduction means to reduce the heating value taken from said reformed gas by this heat exchanger, at the time of this low temperature.

[Claim 9] It is hydrogen generation equipment which is the detour passage which pours said reformed gas so that it may be hydrogen generation equipment according to claim 8 and said reduction means may bypass said heat exchanger.

[Claim 10] a claim -- the hydrogen generation equipment with which it is hydrogen generation equipment of a publication one to 9 either, and said hydrogen control section stops operation when said hydrogen separation section becomes said beyond predetermined temperature.

[Claim 11] Hydrogen generation equipment equipped with the hydrogen rotary flow passage which is hydrogen generation equipment according to claim 10, and returns to the hydrogen passage in said hydrogen separation section in a part of generated hydrogen [at least], and the combustion section which is prepared in said hydrogen rotary flow passage, and burns said hydrogen.

[Claim 12] It is hydrogen generation equipment which it is hydrogen generation equipment according to claim 11, and said hydrogen rotary flow passage is equipped with the heat exchanger, and is constituted when said combustion section equips this heat exchanger with an oxidation catalyst.

[Claim 13] The starting approach which is the starting approach of hydrogen generation equipment that a hydrogen demarcation membrane separates the hydrogen in this reformed gas, and is equipped with the process which controls the hydrogen concentration in the gas supplied to said hydrogen demarcation membrane at the time of starting of this hydrogen generation equipment while generating the reformed gas which contains hydrogen by refining of a predetermined raw material.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] the reformed gas which this invention reformed the predetermined raw material and was obtained to a hydrogen demarcation membrane -- hydrogen -- dissociating -- hydrogen -- it is related with the starting approach of such hydrogen generation equipment in detail about the hydrogen generation equipment which generates rich gas.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the fuel cell generated according to the electrochemical reaction of hydrogen and oxygen attracts attention as an energy source. A fuel cell acquires electromotive force according to the electrochemical reaction of hydrogen and oxygen. The hydrogen supplied to a fuel cell reforms raw materials, such as for example, a hydrocarbon system, and is generated by hydrogen generation equipment. Since the hydrogen purity of the reformed gas obtained by refining of a raw material is raised, a hydrogen demarcation membrane may be used. A hydrogen demarcation membrane is film equipped with the property which penetrates hydrogen selectively, for example, the thin film of palladium or a palladium alloy etc. is used. If reformed gas is supplied to one field of a hydrogen demarcation membrane, since hydrogen will be extracted from the field of another side according to the difference of a hydrogen partial pressure, hydrogen purity can be improved.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In the state of the low temperature with which a suitable operating temperature is not filled, a hydrogen demarcation membrane may produce hydrogen embrittlement, i.e., the phenomenon in which a hydrogen demarcation membrane absorbs hydrogen and becomes weak. With conventional hydrogen generation equipment, it was not taken into consideration at all about hydrogen embrittlement. Therefore, when hydrogen generation equipments, such as the time of starting, were in a low-temperature condition comparatively, the hydrogen embrittlement of a hydrogen demarcation membrane may have been produced. Hydrogen embrittlement may cause the crack of a hydrogen demarcation membrane, and breakage.

[0004] Conventionally, when the time of starting etc. started operation of hydrogen generation equipment in the state of low temperature, by the so-called warm-up, the temperature in equipment rose to the ununiformity and had produced thermal stress not a little. Therefore, when the hydrogen demarcation membrane was carrying out hydrogen embrittlement, the crack and breakage which were mentioned above with this thermal stress may have been caused.

[0005] This invention is made in order to solve the conventional technical problem mentioned above, and it aims at controlling hydrogen embrittlement in case hydrogen generation equipment is in a low-temperature condition. Moreover, the thermal stress at the time of warming-up of hydrogen generation equipment is controlled, and it aims at

reducing the crack of a hydrogen demarcation membrane, and the possibility of breakage.
[0006]

[The means for solving a technical problem, and its operation and effectiveness] in order to solve a part of technical problem [at least] mentioned above, while reforming a predetermined raw material in this invention -- a hydrogen demarcation membrane -- hydrogen -- dissociating -- hydrogen -- in the hydrogen generation equipment which generates rich gas, the device which controls that a hydrogen demarcation membrane contacts hydrogen at the time of low temperature shall be established By carrying out like this, the hydrogen embrittlement of the hydrogen demarcation membrane at the time of low temperature can be controlled. At the time of low temperature, the condition of not fulfilling the predetermined temperature to which the temperature of the hydrogen separation section becomes settled according to the construction material of a hydrogen demarcation membrane is meant, for example, the time of starting etc. is included.

[0007] This operation is realized in hydrogen generation equipment by having the refining section, a feed zone, the hydrogen separation section, and the hydrogen control section. The refining section reforms a raw material and generates reformed gas. As a raw material, alcohol, such as liquid hydrocarbon, such as a gasoline, and a methanol, aldehydes, or natural gas can apply the various hydrocarbon system fuels which can generate hydrogen by the refining reaction. A feed zone supplies the matter which refining takes to the refining section. In performing steam reforming in the refining section, a feed zone supplies a raw material and a steam. In oxidizing in the refining section, a feed zone supplies a raw material and oxygen.

[0008] The hydrogen separation section is equipped with the reformed gas passage and hydrogen passage which have been arranged on both sides of the hydrogen demarcation membrane and hydrogen demarcation membrane which penetrate hydrogen selectively, and separates hydrogen into a hydrogen passage side from the reformed gas supplied to reformed gas passage. The thin film of palladium or a palladium alloy etc. can be used for a hydrogen demarcation membrane.

[0009] The hydrogen control section controls the hydrogen concentration of the gas supplied to reformed gas passage at the time of the low temperature with which the predetermined temperature to which the temperature of the hydrogen separation section becomes settled according to the construction material of a hydrogen demarcation membrane is not filled. With predetermined temperature, based on the lower limit which can penetrate hydrogen, it can set up without a hydrogen demarcation membrane's producing hydrogen embrittlement.

[0010] In this invention, the hydrogen control section can take various configurations. As the 1st mode, in the refining section, for example, the hydrogen control section is in the condition (it is hereafter called the Lean combustion) which raised the rate of the amount of oxygen to a raw material rather than the value suitable for hydrogen generation, and can take the mode which controls a feed zone to oxidize at the time of low temperature. Partial oxidation is not produced in the condition that there is oxygen so much. Most

serves as a carbon dioxide and a steam by oxidation, i.e., combustion, according [a raw material] to complete oxidation or a burner. Therefore, according to this control, since generation of hydrogen can be controlled, the hydrogen embrittlement of a hydrogen demarcation membrane is avoidable. Moreover, at this reaction, since hot gas is generated, warming up of hydrogen generation equipment can be promoted by passing this.

[0011] By supplying oxygen so much, the following advantage can also be collectively acquired according to the amount. By hot oxygen, to the 1st, the carbon adhering to a hydrogen demarcation membrane can be oxidized, and a hydrogen demarcation membrane can be purified to it. The effectiveness which dilutes the heat generated in reaction time can be acquired by 2nd supplying superfluous oxygen or air to oxidation reaction. Therefore, it becomes possible to fit mostly the temperature of the gas produced by the reaction to the operating temperature of the refining section, and can ease that a catalyst deteriorates by overheating at the time of warming-up. Moreover, a sudden rise of the temperature of hydrogen generation equipment can be avoided, and it also becomes possible to ease generating of thermal stress.

[0012] The amount of supply of oxygen can be suitably set up in consideration of the effectiveness for which it asks among above-mentioned. For example, when transposing to an air content and controlling the amount of supply of oxygen, about about 4-time air can be supplied to the theoretical air fuel ratio which is needed in order to carry out complete oxidation of the raw material. Moreover, the ratio of the oxygen atom to the carbon atom in a raw material can be made about into about 12 to 13.

[0013] As the 2nd mode, the hydrogen control section can also be considered as a configuration equipped with the oxygen supply device which can supply oxygen between the refining section and the hydrogen separation section, and the control section which controls an oxygen supply device to supply oxygen at the time of low temperature. By carrying out like this, by the oxygen supplied from an oxygen supply device, the hydrogen contained in reformed gas can be burned and contact in a hydrogen demarcation membrane and hydrogen can be controlled. Moreover, warming up can also be promoted by burning in the hydrogen separation section. In the 2nd mode, it is desirable to generate hydrogen by the partial oxidation reaction in the refining section.

[0014] the 2nd voice -- before setting like and starting hydrogen separation -- reformed gas passage -- oxygen -- considering as a rich ambient atmosphere is desirable. By carrying out like this, the carbon which deposited in the hydrogen demarcation membrane can be purified. Moreover, by supplying superfluous oxygen, a sudden rise of the temperature of a hydrogen demarcation membrane can be eased, and thermal stress can be eased. oxygen -- a rich ambient atmosphere should just increase the amount of oxygen supplied from either [at least] a feed zone or an oxygen supply device. Although it can set up suitably according to a system configuration, the amount of oxygen can be made into about 3 times of the theoretical value of the air content which is needed for burning hydrogen thoroughly, for example, when transposing oxygen to an air content and controlling it. oxygen -- a rich ambient atmosphere can also be realized by making the Lean combustion perform in the

refining section

[0015] In this invention, it cannot be concerned with the configuration of the hydrogen control section, but the various additional configurations for promoting warming up can be adopted.

[0016] For example, when it has the purge gas feed zone which supplies the purge gas for discharging the separated hydrogen to the hydrogen passage of the hydrogen separation section, the control which stops supply of purge gas can be applied at the time of low temperature. By carrying the separated hydrogen and making the hydrogen partial pressure of hydrogen passage low, purge gas is supplied in order to improve the separation efficiency of hydrogen. Since hydrogen permeation from the hydrogen separation section is not performed in this invention at the time of low temperature, there is little need of supplying purge gas. On the other hand, if purge gas is supplied, the heat of a hydrogen demarcation membrane is carried outside, and also when [that] checking warming up, it is. Therefore, warming up can be promoted, without giving trouble to the function of the hydrogen separation section by suspending supply of purge gas at the time of low temperature.

[0017] On the other hand, when supplying purge gas, it is good also as what passes purge gas to the time of hydrogen permeation, and hard flow at the time of low temperature. At the time of hydrogen permeation, purge gas is desirable, when supplying so that it may become reformed gas and a countercurrent flow promotes the separation efficiency of hydrogen. When the feed zone of purge gas is constituted in this way, at the time of low temperature, the hard flow, i.e., purge gas, considers as reformed gas and this direction style. By carrying out like this, the temperature rise of the hydrogen separation section can be equalized and thermal stress can be eased.

[0018] Thus, when passing reformed gas and purge gas in this direction, it is also desirable to control the flow rate according to the temperature of the hydrogen separation section. carrying out like this -- equalization of temperature distribution, and relaxation of thermal stress -- furthermore, it can improve.

[0019] In addition, as for a halt of purge gas and supply in hard flow, the object is different. A halt of purge gas has importance in the acceleration of warming-up of the hydrogen separation section, and supply in hard flow has importance in equalization of temperature distribution. Therefore, it is good also as what changes both according to the temperature condition of the hydrogen separation section etc. For example, when it is in low temperature dramatically, and purge gas is stopped, warming up is promoted and temperature rises to some extent, it is good also as what supplies purge gas to hard flow.

[0020] As purge gas, the gas which does not produce a reaction with hydrogen is used in many cases, for example, nitrogen, a steam, etc. can be used. Moreover, the gas discharged from the reformed gas passage of the hydrogen separation section may be used as purge gas.

[0021] In this invention, when it has the heat exchanger between the refining section and the hydrogen separation section, it is good also as what prepares the device for reducing

the heating value taken from reformed gas by the heat exchanger at the time of low temperature, or control. For example, the mode which applies the control which prepares the detour passage which bypasses namely, bypasses a heat exchanger and pours reformed gas, or suspends operation of a heat exchanger is mentioned. Warming up of a system can be promoted by carrying out like this.

[0022] It sets to the hydrogen generation equipment of this invention, and as for the hydrogen control section, it is desirable to stop operation, when the hydrogen separation section becomes beyond predetermined temperature. When the hydrogen control section has taken the 1st mode, since the Lean combustion is suspended above predetermined temperature, partial refining is started. It is good also as what combines and starts steam reforming. When the 2nd mode is taken, since the oxygen supply from an oxygen supply device is suspended, the hydrogen generated in the refining section will be supplied to the hydrogen separation section. Since the hydrogen separation section serves as temperature which does not produce hydrogen embrittlement, even if it starts supply and transparency of hydrogen, it does not interfere. By carrying out like this, it becomes possible to promote warming up further using the penetrated hydrogen.

[0023] For example, the hydrogen rotary flow passage which returns to hydrogen passage in a part of generated hydrogen [at least] can be prepared, and a configuration equipped with the combustion section which burns hydrogen all over this hydrogen rotary flow passage can be taken. If it carries out like this, warming up of the hydrogen separation section can be promoted by combustion of hydrogen. Hydrogen rotary flow passage can be used also [passage / of the purge gas explained previously / supply], for example. It is good for combustion also as a thing using the hydrogen which remains in the non-penetrated gas which remained without using the hydrogen separated in the hydrogen separation section, and dissociating. Various configurations are possible for the combustion section. For example, when hydrogen rotary flow passage is equipped with the heat exchanger, it can constitute by equipping this heat exchanger with oxidation catalysts, such as a platinum catalyst.

[0024] the voice as hydrogen generation equipment which mentioned this invention above -- it cannot restrict like but can constitute from various modes, such as the starting approach of hydrogen generation equipment. Moreover, about the hydrogen control section, the 1st and 2nd modes may be combined suitably, or may be switched, and may be applied. It is applicable by carrying out combination etc. suitably also about other additional configurations.

[0025]

[Embodiment of the Invention] The gestalt of operation of this invention is explained in order of the following based on an example.

A. 1st example: -- A1. system configuration: -- A2. starting control processing: -- A3. modification: -- B. 2nd example: -- B1. system configuration: -- B-2. starting control

processing: [0026] A. 1st example: -- A1. system configuration: -- drawing 1 is the explanatory view showing the outline configuration of the fuel cell system as the 1st

example. A fuel cell system is generated according to the electrochemical reaction of the hydrogen supplied to a fuel cell 70, and oxygen. The compressed air supplied to a cathode 72 by the blower 73 is used for oxygen. By the hydrogen generation equipment shown below, hydrogen is generated by refining of a raw material and supplied to an anode 71. As a raw material, alcohol, such as liquid hydrocarbon, such as a gasoline, and a methanol, aldehydes, or natural gas can choose the various hydrocarbon system fuels which can generate hydrogen by the refining reaction.

[0027] Although the graphic display was omitted, a raw material and water are stored in the tank, respectively. After water is evaporated and heated by about 500-degree C steam with an evaporator 20, it is supplied to the mixed section 30. A raw material and air are also separately supplied to the mixed section 30. After heating a raw material and air by a heat exchanger 50 etc., they are good also as what is supplied. A steam, a raw material, and air are supplied to the refining machine 40, after being mixed in the mixed section 30. Each amount of supply is controlled by operation of an evaporator 20 and the opening of bulbs 31 and 32.

[0028] in the refining machine 40, refining of a raw material, water, and the mixed gas of air is carried out -- having -- hydrogen -- rich reformed gas is generated. With the refining vessel 40, it is at the steady operation time and a steam-reforming reaction and a partial oxidation reaction are performed in parallel to the bottom of the environment of about 700 degrees. The exothermic reaction to which a partial oxidation reaction generates hydrogen by the raw material and oxygen is said. The endothermic reaction to which a steam-reforming reaction generates hydrogen from a raw material and a steam is said. The refining machine 40 is equipped with the reforming catalyst which was suitable for these reactions according to the class of raw material. Also in which reaction, since they are collectively generated by a carbon dioxide and the carbon monoxide, reformed gas serves as these mixed gas. At the time of starting, it is good also as what performs combustion or the complete oxidation reaction of a raw material. Although, as for these reactions, a carbon dioxide and a steam are generated by oxidation of a raw material and most hydrogen is not generated, since calorific value is large, it is useful to acceleration of warming up.

[0029] Into reformed gas, since a carbon monoxide is contained, CO clarification section for oxidizing selectively the shift section which generates hydrogen, and a carbon monoxide etc. may be prepared from a carbon monoxide and a steam at the downstream of the refining machine 40. When using a gasoline as a raw material, it is desirable to prepare the shift section.

[0030] Reformed gas is supplied to the reformed gas passage 61 of the hydrogen separation section 60, after being cooled to about 500 degrees C by the heat exchanger 50. The hydrogen separation section 60 has the composition that the reformed gas passage 61 and the hydrogen passage 63 were formed on both sides of the hydrogen demarcation membrane 62 which penetrates hydrogen selectively. Although the hydrogen demarcation membrane 62 can use various ingredients, the thin film of palladium or a palladium alloy etc. can be used for it, for example. The hydrogen in the reformed gas supplied to the

reformed gas passage 61 penetrates the hydrogen demarcation membrane 62 according to a hydrogen partial pressure difference with the hydrogen passage 63, and is divided into the hydrogen passage 63 side as illustrated. In this example, non-penetrated gas after hydrogen was separated may only be exhausted, although used as a fuel for the heater 21 for heating an evaporator 20.

[0031] The hydrogen separation section 60 has applied the next configuration in order to raise the separation efficiency of hydrogen. The purge gas for carrying the separated hydrogen is supplied to the hydrogen passage 63 the 1st. Purge gas cannot give trouble to operation of a fuel cell 70, but hydrogen, such as nitrogen and a steam, and the various gas which does not react can be used for it. In this example, nitrogen shall be used as purge gas. Nitrogen is beforehand enclosed with the circulation path of purge gas. By supplying purge gas, the hydrogen partial pressure of the hydrogen passage 63 can be reduced, and the separation efficiency of hydrogen can be improved. But the system configuration which omitted supply of purge gas may be taken.

[0032] The hydrogen passage 63 and the reformed gas passage 61 are constituted by the 2nd so that it may become a countercurrent flow. Thus, by constituting, it is because the hydrogen partial pressure difference of the hydrogen passage 63 and the reformed gas passage 61 can be enlarged comparatively and the separation efficiency of hydrogen can be improved. But the configuration of passage does not necessarily need to be a countercurrent flow.

[0033] The hydrogen extracted in the hydrogen passage 63 is supplied to an anode 71, after being cooled by about 80 degrees C through a heat exchanger 75 with purge gas. The anode off-gas discharged from the anode 71 returns to the hydrogen passage 63 again through a heat exchanger 75 with a pump 74. It is also possible to introduce air into the circulation path of purge gas from the exterior with a pump 65. It is supporting the platinum catalyst as an oxidation catalyst in order to enable combustion of hydrogen under fixed conditions as a heat exchanger 75 is mentioned later. In addition, the graphic display was omitted although the relief valve for avoiding that a pressure becomes superfluous was prepared in the circulation path. In addition, the non-penetrated gas discharged from the hydrogen separation section 60 may be supplied to the circulation path of purge gas, and warming up may be promoted.

[0034] Operation of a fuel cell system is controlled by the control unit 10. The control unit 10 is constituted as a microcomputer which equipped the interior with CPU, memory, etc. In order to avoid complicatedization of drawing, all over drawing, only the thing relevant to the starting control processing to a control unit 10 later mentioned among I/O was shown. From a control unit 10, the control signal which controls operation of the evaporator 20 explained previously and the opening of bulbs 31 and 32 is outputted, and the amount of supply of the raw material to the refining machine 40, water, and air is controlled by this. It may replace with the amount of oxygen used for oxidation reaction, and you may consider it an air content. Moreover, the control signal which controls operation of the pump 74 formed in the circulation path of purge gas and a pump 65 is also

outputted. In order to realize these control, the detection value of the temperature sensor 64 which detects the temperature inside the hydrogen separation section 60 is inputted into a control unit 10.

[0035] A control unit 10 performs various control including the output control at the time of steady operation about operation of a fuel cell system. Below, starting control processing characteristic of this example among these control is explained.

[0036] A2. starting control processing: Drawing 2 is the flow chart of starting control processing. It is the processing which a control unit 10 performs repeatedly according to start-up actuation of a fuel cell system. If processing is started, a control unit 10 will input the temperature Ts of the hydrogen separation section 60 (step S10). Starting processing is divided into the phase of a three-stage according to this temperature Ts. The 1st phase is processing in the low-temperature condition of "temperature $Ts < 300$ degree C." The 2nd phase is processing in the condition of " $300 \text{ degree C} \leq Ts < 500 \text{ degree C}$." The 3rd phase is processing in the condition of " $500 \text{ degree C} \leq Ts$."

[0037] The temperature of 300 degrees C used as the threshold of each phase and 500 degrees C are set up on the following criteria. The 1st threshold of 300 degrees C is set up based on the temperature which can avoid the hydrogen embrittlement of the hydrogen demarcation membrane 62. If the hydrogen demarcation membrane 62 touches hydrogen in the state of low temperature, it will absorb hydrogen and will produce hydrogen embrittlement. In consideration of such a property, the 1st threshold can be set as a value [a little] higher than the lower limit which can avoid hydrogen embrittlement, even if the hydrogen demarcation membrane 62 contacts hydrogen. Although the case where the thin film of palladium was used for the hydrogen demarcation membrane 62 was considered and the 1st threshold was set as 300 degrees C in this example, according to the raw material of the hydrogen demarcation membrane 62, it can be set as arbitration.

[0038] The 2nd threshold of 500 degrees C is set up based on the operating temperature of the hydrogen separation section 60. By this example, although the 2nd threshold was set as 500 degrees C, it can be set as arbitration according to the raw material of the hydrogen demarcation membrane 62.

[0039] When the temperature Ts of the hydrogen separation section is less than 300 degrees C, (step S12) and a control unit 10 perform starting control processing of the 1st phase. This processing is processing which warms up, avoiding that the hydrogen demarcation membrane 62 contacts hydrogen.

[0040] In starting control processing of the 1st phase, in order to make it a steam-reforming reaction not arise, a control unit 10 controls operation of an evaporator 20, and suspends supply of a steam (step S20). Moreover, bulbs 31 and 32 are controlled and the amount of a raw material and air is controlled to become the Lean combustion (step S22). In order to combine and to promote warming up, supply of purge gas is suspended (step S24).

[0041] The Lean combustion means performing catalyzed combustion of a raw material, where air is superfluously supplied rather than theoretical air fuel ratio. Most hydrogen is

not generated at this time. Therefore, the hydrogen embrittlement of the hydrogen demarcation membrane 62 is avoidable. In this example, about 4 times as much air as theoretical air fuel ratio (this air content is also hereafter called SUTOIKI) shall be supplied. Thus, by introducing a lot of air, combustion temperature is controllable to the about operating temperature of the refining machine 40, i.e., about 800 degrees C. By stopping combustion temperature, overheating of the refining machine 40 can be avoided and degradation of a catalyst and generating of thermal stress can be controlled. Moreover, hot oxygen can be supplied to the hydrogen separation section 60 by supplying superfluous air. Therefore, the deposit carbon adhering to the front face of the hydrogen demarcation membrane 62 can be oxidized, and there is also an advantage which can purify the hydrogen demarcation membrane 62.

[0042] In starting control processing of the 2nd phase, since the hydrogen demarcation membrane 62 has reached the temperature which does not produce hydrogen embrittlement, a control unit 10 starts supply of a steam in the refining vessel 40 (step S30), and performs refining control (step S32). At this event, the Lean combustion is suspended and the air of the amount suitable for rich combustion, i.e., a partial oxidation reaction, is supplied. On the other hand, since warming up is not in the condition completed thoroughly, it is still necessary to aim at acceleration of the further warming up in the 2nd phase. For this reason, a control unit 10 performs combustion processing of the hydrogen which has penetrated the hydrogen demarcation membrane 62 (step S34). That is, while driving a pump 74 and circulating purge gas, the penetrated hydrogen is oxidized by supplying air from a pump 65. Oxidation reaction is promoted by the oxidation catalyst supported by the heat exchanger 75. With the heat produced at this reaction, warming up of the hydrogen separation section 60, a heat exchanger 75, and a fuel cell 70 can be promoted. In consideration of the facilitatory effect of warming up, various setting out is possible for the amount of oxygen supplied. In this example, about 3 times of the theoretical value for burning all Lean combustion, i.e., hydrogen, shall be supplied. By supplying superfluous oxygen, the rapid temperature rise of the hydrogen separation section 60 can be controlled, and breakage by the thermal stress of the hydrogen demarcation membrane 62 can be avoided. In this example, although hydrogen shall be oxidized by the heat exchanger 75, oxidization of hydrogen is good also as what is performed in what kind of part of the circulation path of purge gas.

[0043] In starting control processing of the 3rd phase, since warming up is completed mostly, a control unit 10 starts operation equivalent to the time of steady operation. that is, a steam is supplied (step S40), refining control is performed (step S42), simultaneously purge gas is supplied (step S44). Although a pump 74 is driven and purge gas is circulated like control of the 2nd phase, a pump 65 is suspended and supply of air stops. By carrying out like this, consumption of the penetrated hydrogen can be prevented and hydrogen can be used for a generation of electrical energy with a fuel cell 70.

[0044] Drawing 3 is the explanatory view showing sequences, such as the amount of oxygen in starting control processing. According to the temperature of the hydrogen

separation section 60, change of the phase of starting control was shown typically. Here, the case where explanation went up in [the temperature of the hydrogen separation section 60] linearity for convenience was illustrated.

[0045] Starting processing of the 1st phase is performed at a period, i.e., the period by time of day t0-t1, until temperature results in 300 degrees C as explained previously. Therefore, the oxygen by the side of refining, i.e., the oxygen supplied to the refining machine 40, becomes about about 4 times of SUTOIKI. On the other hand, supply of the steam to the refining machine 40 and supply of purge gas stop. the result by which a lot of oxygen is supplied to the refining machine 40 -- the hydrogen separation section 60 -- oxygen -- it is maintained at a rich ambient atmosphere.

[0046] Starting processing of the 2nd phase is performed at the period whose temperature is 300·500 degrees C, i.e., the period by time of day t1-t2. Therefore, the oxygen by the side of refining is reduced by the amount suitable for a partial oxidation reaction. It combines and supply of the steam to the refining machine 40 is started. since hydrogen is generated with the refining vessel 40 by this -- the hydrogen separation section 60 -- hydrogen -- a rich ambient atmosphere is formed. In the 2nd phase, since the hydrogen which penetrated the hydrogen demarcation membrane 62 is burned, the oxygen for hydrogen burning is supplied to the circulation path of purge gas.

[0047] After temperature amounts to 500 degrees C, starting processing of the 3rd phase is performed in the period after time of day t2. In this processing, the oxygen to the refining machine 40 and the amount of supply of a steam are equivalent to the 2nd phase. the hydrogen separation section 60 -- hydrogen -- it is maintained at a rich ambient atmosphere. In the 3rd phase, since warming up of the hydrogen separation section 60 becomes unnecessary, the oxygen supply to the circulation path of purge gas is suspended. In this way, hydrogen generation equipment shifts to steady operation.

[0048] According to the hydrogen generation equipment as the 1st example explained above, by carrying out Lean combustion with the refining vessel 40 in a low-temperature condition, generation of hydrogen can be controlled and the hydrogen embrittlement of the hydrogen demarcation membrane 62 can be avoided.

[0049] The modification of the A3. the 1st example: Drawing 4 is the explanatory view showing the sequence of starting control processing as a modification. According to the same flow chart as control processing (drawing 2) of the 1st example, a control unit 10 is divided into the phase of a three-stage, and performs starting control. In the modification, only the processing in the 1st phase is different from the 1st example. In addition, on account of a graphic display, although the ambient atmosphere of the hydrogen separation section 60 was omitted, transition of an ambient atmosphere is the same as that of the 1st example at drawing 4.

[0050] In the 1st example, supply of purge gas was suspended in the 1st phase. In the modification, purge gas is supplied to the time of steady operation, and hard flow. This supply is realized by driving a pump 74 to hard flow. A pump 74 is good also as what forms the pump for passing purge gas to hard flow independently. Since the hydrogen separation

section 60 is constituted, in the modification, both will flow in this direction at the time of starting, so that reformed gas and purge gas may serve as a countercurrent flow at the time of steady operation, as drawing 1 explained. However, supply of the oxygen to purge gas is not performed in the 1st phase. That is, operation of a pump 65 stops.

[0051] According to control processing of a modification, on both sides of the hydrogen demarcation membrane 62, low-temperature purge gas can be comparatively passed in this direction with hot reformed gas, and the uniform temperature rise of the hydrogen demarcation membrane 62 can be planned. Therefore, breakage on the hydrogen demarcation membrane 62 by thermal stress can be controlled.

[0052] In the 1st phase, although the flow rate of the purge gas made to flow backwards is good also as a constant rate, it shall be adjusted in the modification according to the temperature of the hydrogen separation section 60. The flow rate of purge gas shall be stopped as are illustrated, and the temperature of the hydrogen separation section 60 becomes high. By carrying out like this, the more uniform temperature rise of the hydrogen demarcation membrane 62 can be planned. The relation between the flow rate of purge gas and temperature does not ask linearity and non-linearity, but various setting out is possible for it.

[0053] In the 1st example, supply of purge gas was suspended and the case where purge gas was supplied to hard flow was illustrated in the modification. It is good also as what uses both properly suitably. For example, the 1st phase can be further divided at two phases according to the temperature of the hydrogen separation section 60, and the supply interruption of purge gas and supply of hard flow can be used properly, respectively.

[0054] B. 2nd example: -- B1. system configuration: -- drawing 5 is the explanatory view showing the outline configuration of the fuel cell system as the 2nd example. Although it is the almost same configuration as the 1st example, it is different at the point which can supply air between the refining machine 40 and the hydrogen separation section 60. The amount of supply of air is controlled by adjusting the opening of a bulb 41 by control unit 10A. Here, although the case where air was supplied between the refining machine 40 and a heat exchanger 50 was illustrated, the configuration which supplies air between a heat exchanger 50 and the hydrogen separation section 60 can also be taken.

[0055] B-2. starting control processing: Drawing 6 is the flow chart of the starting control processing in the 2nd example. It controls by dividing into the phase of a three-stage by making 300 degrees C and 500 degrees C into a threshold like the 1st example. In the 2nd example, processing of the 1st phase is different from the 1st example.

[0056] In processing of the 1st phase, control unit 10A performs refining control (step S50). That is, a steam, oxygen, and a raw material are supplied to the refining machine 40, and steam reforming and a partial oxidation reaction are produced. In this way, in the generated reformed gas, hydrogen contains not a little.

[0057] Control unit 10A combines and supplies the oxygen for combustion (step S52). That is, the opening of a bulb 41 is increased and air is mixed in reformed gas. The hydrogen in reformed gas burns in the hydrogen separation section 60 or its upstream by the oxygen in

this air. Therefore, contact of the hydrogen demarcation membrane 62 and hydrogen is controlled. Moreover, warming up of the hydrogen separation section 60 is promoted with the heat produced by combustion.

[0058] In the 2nd example, control of the 1st phase is divided into two more steps according to the temperature Ts of the hydrogen separation section 60. When temperature Ts is 250 degrees C or less, combustion of (step S54) and the hydrogen mentioned above is performed. On the other hand, when temperature Ts exceeds 250 degrees C, shift control to the 2nd phase is performed. While switching the refining reaction in the refining machine 40 to the Lean combustion temporarily (step S56), the opening of a bulb 41 is increased and the amount of supply of oxygen is made to increase in this example (step S58). Lean combustion is performed in the same mode as operation of the 1st phase in the 1st example. At the time of the Lean combustion, supply of a steam may be continued and you may stop, thereby -- the hydrogen separation section 60 -- oxygen -- a rich ambient atmosphere is formed. Therefore, a lot of elevated-temperature oxygen can purify the deposit carbon of the hydrogen demarcation membrane 62.

[0059] The temperature of 250 degrees C used as the threshold of shift control can be suitably set up in consideration of the period which clarification of deposit carbon takes. Moreover, although the Lean combustion (step S56) and buildup (step 58) of the amount of oxygen were used together in the 2nd example, if supply of oxygen required for carbonaceous clarification is possible, it is good also as a thing only using either.

[0060] Drawing 7 is the explanatory view showing the sequence in starting control processing of the 2nd example. Starting processing of the 1st phase is performed at a period, i.e., the period by time of day ta0-ta1, until temperature results in 250 degrees C as explained previously. Therefore, the oxygen by the side of refining, i.e., the oxygen supplied to the refining machine 40, serves as an amount suitable for partial refining. On the other hand, in the upstream of the hydrogen separation section 60, the oxygen for combustion for burning the hydrogen in reformed gas is supplied. although hydrogen is generated by the refining machine 40, since the hydrogen burns -- the hydrogen separation section 60 -- hydrogen -- it does not become a rich ambient atmosphere. since [moreover,] superfluous oxygen is not supplied, either -- oxygen -- it does not become a rich ambient atmosphere, either. but this phase -- the oxygen for combustion -- superfluous -- supplying -- the hydrogen separation section 60 -- oxygen -- it is good also as what forms a rich ambient atmosphere.

[0061] Shift processing to the 2nd phase from the 1st phase is performed at the period whose temperature is 250-300 degrees C, i.e., the period of time of day ta1-ta2. Therefore, the Lean combustion, i.e., about about 4 times [of SUTOIKI] air, is supplied to a refining machine. Moreover, the amount of oxygen for combustion also increases. this -- the hydrogen separation section 60 -- oxygen -- a rich ambient atmosphere is formed and carbon clarification of the hydrogen demarcation membrane 62 is performed.

[0062] Like the period of time of day ta0-ta2, and the 1st example, operation of purge gas is good as a thing which makes purge gas flow backwards as well as the modification

explained previously, although stopped.

[0063] Starting processing of the 2nd phase is performed at the period whose temperature is 300-500 degrees C, i.e., the period of time of day ta2-ta3. Moreover, starting processing of the 3rd phase is performed at the period, i.e., the period after time of day ta3, after temperature amounts to 500 degrees C. Since these processings are the same as that of the 1st example, explanation is omitted.

[0064] According to the hydrogen generation equipment of the 2nd example explained above, the hydrogen embrittlement of the hydrogen demarcation membrane 62 can be controlled by burning the hydrogen contained in reformed gas at the time of starting. Moreover, warming up of the hydrogen demarcation membrane 62 can be promoted with the heat obtained by combustion of hydrogen.

[0065] In the 2nd example, the case where air was introduced from the exterior as oxygen for combustion was illustrated. The oxygen for combustion is good also as a thing using exhaust air of a heater 21. During exhaust air of a heater 21, an oxygen density is comparatively low. Therefore, by supplying this exhaust air, it can avoid that the hydrogen in reformed gas burns rapidly, and a sudden rise of the temperature of the hydrogen separation section 60 can be controlled.

[0066] C. Modification : in the example, the case where reformed gas was supplied to the hydrogen separation section 60 through a heat exchanger 50 at the time of starting was illustrated. The passage which bypasses a heat exchanger 50 is prepared between the refining machine 40 and the hydrogen separation section 60, and it is good also as what pours reformed gas to this passage at the time of starting. By bypassing a heat exchanger 50, the heat of reformed gas can be effectively transmitted to the hydrogen separation section 60, and warming up can be promoted. It replaces with installation of bypass passage and is good also as what suspends operation of a heat exchanger 50 at the time of starting.

[0067] The processing at the time of starting was illustrated in the example. The processing in this invention can be applied not only the time of starting but when it is in the low-temperature condition which is like [from which the hydrogen demarcation membrane 62 may produce hydrogen embrittlement]. Moreover, although the case where processing of the 3rd of the 1st - a phase was performed in order was illustrated in the example, even if it has embraced the temperature of the hydrogen demarcation membrane 62, it shifts and it omits that phase, it does not interfere.

[0068] In the example, the temperature of the hydrogen demarcation membrane 62 was detected and the case where each phase of control processing was switched was illustrated. A switch of a phase can use the various parameters relevant to the temperature of the hydrogen demarcation membrane 62. For example, it is good also as what switches a phase based on the elapsed time after starting starting processing etc.

[0069] The 1st example and the 2nd example which were explained above can also be used combining both suitably. For example, according to the temperature of the hydrogen separation section 60, the starting processing illustrated in the starting control processing

illustrated in the 1st example and the 2nd example may be switched.

[0070] As mentioned above, although the various examples of this invention were explained, it cannot be overemphasized that configurations various in the range which this invention is not limited to these examples and does not deviate from the meaning can be taken. For example, software realizes and also the above control processing is good as what is realized in hardware.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the explanatory view showing the outline configuration of the fuel cell system as the 1st example.

[Drawing 2] It is the flow chart of starting control processing.

[Drawing 3] It is the explanatory view showing sequences, such as the amount of oxygen in starting control processing.

[Drawing 4] It is the explanatory view showing the sequence of starting control processing as a modification.

[Drawing 5] It is the explanatory view showing the outline configuration of the fuel cell system as the 2nd example.

[Drawing 6] It is the flow chart of the starting control processing in the 2nd example.

[Drawing 7] It is the explanatory view showing the sequence in starting control processing of the 2nd example.

[Description of Notations]

10 10A .. Control unit

20 .. Evaporator

21 .. Heater

30 .. The mixed section

31 .. Bulb

40 .. Refining machine

41 .. Bulb

50 .. Heat exchanger

60 .. Hydrogen separation section

61 .. Reformed gas passage

62 .. Hydrogen demarcation membrane

63 .. Hydrogen passage

64 .. Temperature sensor

65 .. Pump

70 .. Fuel cell

71 .. Anode

72 .. Cathode

73 .. Blower

74 .. Pump

75 .. Heat exchanger

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-95608

(P2003-95608A)

(43)公開日 平成15年4月3日(2003.4.3)

(51)Int.Cl.⁷
C 01 B 3/32
3/34
3/56
H 01 M 8/04
8/06

識別記号

F I
C 01 B 3/32
3/34
3/56
H 01 M 8/04
8/06

テ-マコト^{*}(参考)
A 4 G 0 4 0
5 H 0 2 7
Z
X
G

審査請求 未請求 請求項の数13 OL (全 11 頁)

(21)出願番号

特願2001-288040(P2001-288040)

(22)出願日

平成13年9月21日(2001.9.21)

(71)出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72)発明者 齐山 智

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 佐藤 博道

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74)代理人 110000028

特許業務法人 明成国際特許事務所

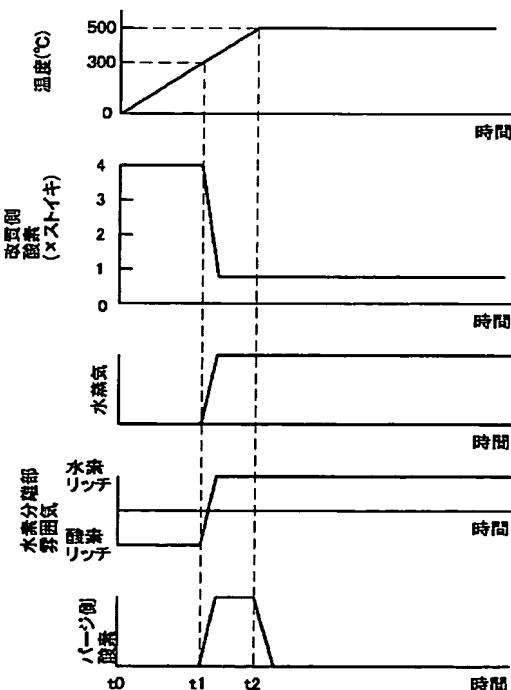
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水素分離膜を備える水素生成装置の起動方法

(57)【要約】

【課題】 水素生成装置において低温時における水素分離膜の水素脆化を抑制する。

【解決手段】 改質されたガスから水素を分離する水素分離膜を備える水素生成装置の起動時において、水素分離膜の温度に応じた起動制御を行う。水素分離膜が低温状態にある場合には、改質器でリーン燃焼を起こさせ、水素の生成を抑制しつつ、暖機を図る。水素分離膜が水素脆化を生じない程度の温度に至った時点 t₁ で、改質を開始する。この際、水素分離膜を透過してきた水素に酸素を供給して燃焼させ、更に暖機を促進する。運転温度に至った時点 t₂ で、バージ側酸素の供給を停止して、水素の燃焼を停止し、定常運転に移行する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 所定の原料の改質によって水素リッチなガスを生成する水素生成装置であって、前記原料を改質して改質ガスを生成する改質部と、該改質部に前記改質に要する物質を供給する供給部と、水素を選択的に透過する水素分離膜、および該水素分離膜を挟んで配置された改質ガス流路、水素流路を備え、前記改質ガス流路に供給された改質ガスから前記水素流路側に水素を分離する水素分離部と、該水素分離部の温度が水素分離膜の材質に応じて定まる所定の温度に満たない低温時に、前記改質ガス流路に供給されるガスの水素濃度を抑制する水素抑制部を備える水素生成装置。

【請求項2】 請求項1記載の水素生成装置であって、前記供給部は、前記改質部に少なくとも原料と酸素とを供給し、前記水素抑制部は、前記低温時には、原料に対する酸素量の割合を、水素生成に適した値よりも高めるよう前記供給部を制御する水素生成装置。

【請求項3】 請求項1記載の水素生成装置であって、前記水素抑制部は、前記改質部と前記水素分離部との間に、酸素を供給可能な酸素供給機構と、前記低温時に、酸素を供給するよう該酸素供給機構を制御する制御部とを備える水素生成装置。

【請求項4】 請求項3記載の水素生成装置であって、前記供給部および前記酸素供給機構の少なくとも一方を制御して、前記水素分離部における水素分離を開始する前に、前記改質ガス流路を酸素リッチな雰囲気とする酸素富化制御部を備える水素生成装置。

【請求項5】 請求項1記載の水素生成装置であって、分離された水素を排出するためのバージガスを、前記水素分離部における水素流路に供給するバージガス供給部と、前記低温時に、前記バージガスの供給を停止するよう前記バージガス供給部を制御する制御部とを備える水素生成装置。

【請求項6】 請求項1記載の水素生成装置であって、分離された水素を排出するためのバージガスを、前記水素分離部における水素流路に供給するバージガス供給部と、水素分離を行う場合には、前記バージガスが前記改質ガスと対向流となり、前記低温時には、前記バージガスが前記改質ガスと同方向流となるよう前記バージガス供給部を制御する制御部とを備える水素生成装置。

【請求項7】 請求項6記載の水素生成装置であって、前記制御部は、前記水素分離部の温度に応じて、前記バージガスの流量を制御する水素生成装置。

【請求項8】 請求項1記載の水素生成装置であって、前記改質部と水素分離部との間には、熱交換器が備えら

れており、

該低温時には、該熱交換器によって前記改質ガスから奪われる熱量を低減する低減手段を備える水素生成装置。

【請求項9】 請求項8記載の水素生成装置であって、前記低減手段は、前記熱交換器を迂回するように前記改質ガスを流す迂回流路である水素生成装置。

【請求項10】 請求項1～9いずれか記載の水素生成装置であって、

前記水素抑制部は、前記水素分離部が前記所定の温度以上となった場合に稼働を停止する水素生成装置。

【請求項11】 請求項10記載の水素生成装置であつて、

生成された水素の少なくとも一部を、前記水素分離部における水素流路に環流する水素環流流路と、前記水素環流流路に設けられ、前記水素を燃焼する燃焼部とを備える水素生成装置。

【請求項12】 請求項11記載の水素生成装置であつて、

前記水素環流流路には、熱交換器が備えられており、前記燃焼部は、該熱交換器に酸化触媒を備えることによって構成される水素生成装置。

【請求項13】 所定の原料の改質によって水素を含む改質ガスを生成するとともに水素分離膜によって該改質ガス中の水素を分離する水素生成装置の起動方法であつて、

該水素生成装置の起動時には、前記水素分離膜に供給されるガス中の水素濃度を抑制する工程を備える起動方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、所定の原料を改質して得られた改質ガスから、水素分離膜によって水素を分離して水素リッチなガスを生成する水素生成装置に関するもので、詳しくはこのような水素生成装置の起動方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、水素と酸素の電気化学反応によって発電する燃料電池がエネルギー源として注目されている。燃料電池は、水素と酸素との電気化学反応によって起電力を得る。燃料電池に供給される水素は、水素生成装置によって、例えば、炭化水素系などの原料を改質して生成される。原料の改質によって得られる改質ガスの水素純度を高めるため、水素分離膜が利用されることがある。水素分離膜とは、水素を選択的に透過する性質を備えた膜であり、例えば、パラジウムまたはパラジウム合金の薄膜などが利用される。改質ガスを水素分離膜の一方の面に供給すると、水素分圧の差に応じて、他方の面から水素が抽出されるため、水素純度を向上することができる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】水素分離膜は適切な運転温度に満たない低温状態では、水素脆化、即ち水素分離膜が水素を吸収して脆くなる現象を生じることがある。従来の水素生成装置では、水素脆化について全く考慮されていなかった。従って、起動時など水素生成装置が比較的低温の状態にある場合に、水素分離膜の水素脆化を生じる可能性があった。水素脆化は、水素分離膜の亀裂、損傷を招く可能性がある。

【0004】従来、起動時など低温状態で水素生成装置の運転を開始すると、いわゆる暖機運転によって、装置内の温度が不均一に上昇し、少なからず熱応力を生じていた。従って、水素分離膜が水素脆化している場合には、かかる熱応力によって上述した亀裂、損傷を招く可能性があった。

【0005】本発明は、上述した従来の課題を解決するためになされたものであり、水素生成装置が低温状態にある場合の水素脆化を抑制することを目的とする。また、水素生成装置の暖機時における熱応力を抑制し、水素分離膜の亀裂、損傷の可能性を低減することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段およびその作用・効果】上述した課題の少なくとも一部を解決するため、本発明では、所定の原料を改質するとともに水素分離膜によって水素を分離し、水素リッチなガスを生成する水素生成装置において、低温時に水素分離膜が水素に接触することを抑制する機構を設けるものとした。こうすることにより、低温時における水素分離膜の水素脆化を抑制することができる。低温時とは、水素分離部の温度が水素分離膜の材質に応じて定まる所定の温度に満たない状態を意味し、例えば、起動時などが含まれる。

【0007】かかる作用は、水素生成装置において、改質部、供給部、水素分離部、水素抑制部を備えることにより実現される。改質部は、原料を改質して改質ガスを生成する。原料としては、ガソリンなどの液体炭化水素、メタノールなどのアルコール、アルデヒド類、または天然ガスなど、改質反応によって水素を生成可能な種々の炭化水素系燃料を適用することができる。供給部は、改質を要する物質を改質部に供給する。改質部で水蒸気改質を行う場合には、供給部は原料および水蒸気を供給する。改質部で酸化反応を行う場合には、供給部は原料および酸素を供給する。

【0008】水素分離部は、水素を選択的に透過する水素分離膜、水素分離膜を挟んで配置された改質ガス流路および水素流路を備えており、改質ガス流路に供給された改質ガスから水素流路側に水素を分離する。水素分離膜は、例えば、パラジウムまたはパラジウム合金の薄膜などを利用することができる。

【0009】水素抑制部は、水素分離部の温度が水素分離膜の材質に応じて定まる所定の温度に満たない低温時

に、改質ガス流路に供給されるガスの水素濃度を抑制する。所定の温度とは、水素分離膜が水素脆化を生じないで水素を透過可能な下限値に基づいて設定することができる。

【0010】本発明において水素抑制部は、種々の構成を探ることができる。第1の態様として、例えば、水素抑制部は、低温時には、改質部において、原料に対する酸素量の割合を水素生成に適した値よりも高めた状態

(以下、リーン燃焼と呼ぶ)で、酸化反応を行うように

10 供給部を制御する態様を探ることができる。酸素が多量にある状態では、部分酸化は生じない。原料は完全酸化またはバーナー等による酸化、即ち燃焼によって、ほとんどが二酸化炭素および水蒸気となる。従って、かかる制御によれば、水素の生成を抑制することができるため、水素分離膜の水素脆化を回避することができる。また、この反応では、高温のガスが生成されるから、これを流すことによって水素生成装置の暖機を促進することができる。

【0011】酸素を多量に供給することにより、その量

20 に応じて、次の利点も併せて得ることができる。第1に、高温の酸素によって水素分離膜に付着した炭素を酸化することができ、水素分離膜の浄化をすることができる。第2に、酸化反応に対して過剰な酸素または空気を供給することにより、反応時に発生した熱を希釈化する効果を得ることができます。従って、反応によって生じたガスの温度を、改質部の運転温度にほぼ適合させることができるとなり、暖機時の過熱により触媒が劣化するのを緩和することができる。また、水素生成装置の温度の急上昇を回避することができ、熱応力の発生を緩和することも可能となる。

【0012】酸素の供給量は、上述のうち所望する効果を考慮して適宜設定可能である。例えば、空気量に置き換えて酸素の供給量を制御する場合、原料を完全酸化するために必要となる理論空燃比に対して、約4倍程度の空気を供給することができる。また、原料中の炭素原子に対する酸素原子の比率は、例えば、約1.2～1.3程度とすることができる。

【0013】第2の態様として、水素抑制部は、改質部と水素分離部との間に酸素を供給可能な酸素供給機構

40 と、低温時に酸素を供給するよう酸素供給機構を制御する制御部とを備える構成とすることもできる。こうすることによって、酸素供給機構から供給される酸素によって、改質ガス中に含まれる水素を燃焼させることができ、水素分離膜と水素との接触を抑制することができる。また、水素分離部で燃焼を行うことにより、暖機を促進することもできる。第2の態様では、改質部において部分酸化反応によって水素を生成することが好ましい。

【0014】第2の態様においては、水素分離を開始する前に、改質ガス流路を酸素リッチな雰囲気とすること

が好ましい。こうすることにより、水素分離膜に析出した炭素の浄化を行うことができる。また、過剰な酸素を供給することにより、水素分離膜の温度の急上昇を緩和でき、熱応力を緩和することができる。酸素リッチな雰囲気は、例えば、供給部または酸素供給機構の少なくとも一方から供給される酸素量を増加すればよい。酸素量は、システム構成に応じて適宜設定可能であるが、例えば、酸素を空気量に置き換えて制御する場合、水素を完全に燃焼させるのに必要となる空気量の理論値の3倍程度とすることができる。酸素リッチな雰囲気は、改質部でリーン燃焼を行わせることによって実現することも可能である。

【0015】本発明においては、水素抑制部の構成に関わらず、暖機を促進するための種々の付加的な構成を採用することができる。

【0016】例えば、分離された水素を排出するためのページガスを、水素分離部の水素流路に供給するページガス供給部を備えている場合には、低温時に、ページガスの供給を停止させる制御を適用することができる。ページガスは、分離された水素を運搬し、水素流路の水素分圧を低くすることによって、水素の分離効率を向上するため供給される。本発明では、低温時には水素分離部からの水素透過は行われないため、ページガスを供給する必要性は少ない。その一方、ページガスを供給すれば、水素分離膜の熱を外部に運搬し、暖機を阻害する場合もある。従って、低温時にはページガスの供給を停止することにより、水素分離部の機能に支障を与えることなく、暖機を促進することができる。

【0017】一方、ページガスを供給する場合、低温時に、水素透過時と逆方向にページガスを流すものとしてもよい。水素透過時には、ページガスは、改質ガスと対向流となるように供給することが水素の分離効率を促進する上で好ましい。ページガスの供給部がこのように構成されている場合には、低温時には、その逆方向、即ち、ページガスが改質ガスと同方向流とするのである。こうすることによって、水素分離部の温度上昇を均一化することができ、熱応力を緩和することができる。

【0018】このように改質ガスとページガスとを同方向に流す場合には、その流量を水素分離部の温度に応じて制御することも好ましい。こうすることにより、温度分布の均一化、熱応力の緩和をより向上することができます。

【0019】なお、ページガスの停止と逆方向での供給とは、目的が相違する。ページガスの停止は、水素分離部の暖機促進に重点があり、逆方向での供給は温度分布の均一化に重点がある。従って、水素分離部の温度状態などに応じて両者を切り替えるものとしてもよい。例えば、非常に低温にある場合には、ページガスを停止して暖機を促進し、ある程度温度が上昇した時点で、ページガスを逆方向に供給するものとしてもよい。

【0020】ページガスとしては、水素との反応を生じない気体が用いられることが多い、例えば、窒素や水蒸気などを用いることができる。また、水素分離部の改質ガス流路から排出されたガスをページガスとして利用してもよい。

【0021】本発明において、改質部と水素分離部との間に、熱交換器が備えられている場合、低温時に熱交換器によって改質ガスから奪われる熱量を低減するための機構または制御を設けるものとしてもよい。例えば、熱交換器を迂回、即ちバイパスして改質ガスを流す迂回流路を設けたり、熱交換器の運転を停止したりする制御を適用する態様が挙げられる。こうすることにより、システムの暖機を促進することができる。

【0022】本発明の水素生成装置において、水素抑制部は、水素分離部が所定の温度以上となった場合に稼働を停止することが好ましい。水素抑制部が第1の態様を探っている場合には、所定の温度以上でリーン燃焼が停止されるから、部分改質が開始される。併せて水蒸気改質を開始するものとしてもよい。第2の態様を探っている場合には、酸素供給機構からの酸素供給が停止されるから、改質部で生成された水素が水素分離部に供給されることになる。水素分離部は、水素脆化を生じない温度となっているため、水素の供給および透過を開始しても差し支えない。こうすることにより、透過された水素を利用して更に暖機を促進することができる。

【0023】例えば、生成された水素の少なくとも一部を、水素流路に環流する水素環流流路を設け、この水素環流流路中に水素を燃焼する燃焼部を備える構成を探ることができる。こうすれば、水素の燃焼により、水素分離部の暖機を促進することができる。水素環流流路は、例えば、先に説明したページガスの供給流路と兼用することができる。燃焼には、水素分離部で分離された水素を用いても良いし、分離されずに残った未透過ガス中に残留する水素を用いるものとしてもよい。燃焼部は、種々の構成が可能である。例えば、水素環流流路に熱交換器が備えられている場合には、この熱交換器に白金触媒などの酸化触媒を備えることによって構成することができる。

【0024】本発明は上述した水素生成装置としての態様に限らず、水素生成装置の起動方法など種々の態様で構成可能である。また、水素抑制部について第1および第2の態様は適宜、組み合わせたり、切り換えたりして適用してもよい。その他の付加的な構成についても適宜、組み合わせ等して適用することができる。

【0025】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態を実施例に基づいて以下の順序で説明する。

A. 第1実施例：

A 1. システム構成：

A 2. 起動制御処理：

A 3. 変形例：

B. 第2実施例：

B 1. システム構成：

B 2. 起動制御処理：

【0026】A. 第1実施例：

A 1. システム構成：図1は第1実施例としての燃料電池システムの概略構成を示す説明図である。燃料電池システムは、燃料電池70に供給される水素と酸素の電気化学反応によって発電する。酸素には、プロワ73によってカソード72に供給される圧縮空気が利用される。水素は、以下に示す水素生成装置により、原料の改質によって生成され、アノード71に供給される。原料としては、ガソリンなどの液体炭化水素、メタノールなどのアルコール、アルdehyド類、または天然ガスなど、改質反応によって水素を生成可能な種々の炭化水素系燃料を選択することができる。

【0027】図示を省略したが、原料および水は、それぞれタンクに貯蔵されている。水は、蒸発器20で約500℃の水蒸気に気化・加熱された後、混合部30に供給される。混合部30には、別途、原料および空気も供給される。原料および空気は、熱交換器50などで加熱した後、供給するものとしてもよい。水蒸気、原料および空気は、混合部30で混合された後、改質器40に供給される。それぞれの供給量は、蒸発器20の運転、およびバルブ31、32の開度によって制御される。

【0028】原料と水、および空気の混合ガスは、改質器40において改質され、水素リッチな改質ガスを生成する。改質器40では、定常運転時で約700度の環境下において、水蒸気改質反応と部分酸化反応とが並行して行われる。部分酸化反応とは、原料と酸素によって水素を生成する発熱反応をいう。水蒸気改質反応とは、原料と水蒸気から水素を生成する吸熱反応をいう。改質器40には、原料の種類に応じてこれらの反応に適した改質触媒が備えられている。いずれの反応においても、二酸化炭素および一酸化炭素が併せて生成されるため、改質ガスは、これらの混合ガスとなる。起動時には、原料の燃焼または完全酸化反応を行うものとしてもよい。これらの反応は、原料の酸化により、二酸化炭素および水蒸気が生成され、水素はほとんど生成されないが、発熱量が大きいため、暖機の促進に有用である。

【0029】改質ガス中には、一酸化炭素が含まれるために、改質器40の下流側には、一酸化炭素と水蒸気から水素を生成するシフト部、および一酸化炭素を選択的に酸化するためのCO浄化部などを設けてもよい。原料としてガソリンを用いる場合には、シフト部を設けることが好ましい。

【0030】改質ガスは、熱交換器50で約500℃程度まで冷却された後、水素分離部60の改質ガス流路61に供給される。水素分離部60は、水素を選択的に透過する水素分離膜62を挟んで改質ガス流路61と水素

流路63とが設けられた構成となっている。水素分離膜62は、種々の材料を用いることが可能であるが、例えば、パラジウムまたはパラジウム合金の薄膜などを用いることができる。図示する通り、改質ガス流路61に供給された改質ガス中の水素は、水素流路63との水素分圧差に応じて水素分離膜62を透過し、水素流路63側に分離される。本実施例では、水素が分離された後の未透過ガスは、蒸発器20を加熱するための加熱器21の燃料として用いているが、単に排気してもよい。

【0031】水素分離部60は、水素の分離効率を高めるため、次の構成を適用している。第1に、水素流路63には、分離された水素を運搬するためのバージガスが供給される。バージガスは、燃料電池70の運転に支障を与えることなく、窒素や水蒸気など水素と反応しない種々のガスを利用することができる。本実施例では、バージガスとして窒素を用いるものとした。窒素は、予めバージガスの循環経路に封入されている。バージガスを供給することにより、水素流路63の水素分圧を低減させることができ、水素の分離効率を向上することができる。もっとも、バージガスの供給を省略したシステム構成を探って構わない。

【0032】第2に、水素流路63および改質ガス流路61は、対向流となるよう構成されている。このように構成することにより、水素流路63と改質ガス流路61との水素分圧差を比較的大きくすることができ、水素の分離効率を向上することができるからである。もっとも、流路の構成は、必ずしも対向流である必要はない。

【0033】水素流路63に抽出された水素は、バージガスとともに熱交換器75を経て、約80℃程度に冷却された後、アノード71に供給される。アノード71から排出されたアノードオフガスは、ポンプ74によって熱交換器75を経て、再び水素流路63に環流される。バージガスの循環経路には、ポンプ65によって外部から空気を導入することも可能である。熱交換器75は、後述する通り、一定条件下で水素の燃焼を可能とするため、酸化触媒としての白金触媒を担持している。なお、循環経路には、圧力が過剰となることを回避するためのリリーフバルブが設けられているが、図示を省略した。なお、水素分離部60から排出される未透過ガスを、バージガスの循環経路に供給し、暖機を促進してもよい。

【0034】燃料電池システムの運転は、制御ユニット10によって制御される。制御ユニット10は、内部にCPU、メモリ等を備えたマイクロコンピュータとして構成されている。図の煩雑化を回避するため、図中には、制御ユニット10への入出力のうち、後述する起動制御処理に関連するもののみを示した。制御ユニット10からは、先に説明した蒸発器20の運転、バルブ31、32の開度を制御する制御信号が出力されており、これによって改質器40への原料、水、空気の供給量を制御する。空気量とは、酸化反応に利用される酸素量と

置き換えて考えてもよい。また、バージガスの循環経路に設けられたポンプ74、ポンプ65の運転を制御する制御信号も出力される。これらの制御を実現するために、制御ユニット10には、水素分離部60の内部の温度を検出する温度センサ64の検出値が入力される。

【0035】制御ユニット10は、燃料電池システムの運転について定常運転時の出力制御を含め種々の制御を実行する。以下では、これらの制御のうち、本実施例に特徴的な起動制御処理について説明する。

【0036】A2. 起動制御処理：図2は起動制御処理のフローチャートである。燃料電池システムの運転開始操作に応じて制御ユニット10が繰り返し実行する処理である。処理が開始されると、制御ユニット10は、水素分離部60の温度Tsを入力する（ステップS10）。起動処理は、この温度Tsに応じて3段階のフェーズに分かれる。第1フェーズは、「温度Ts < 300°C」の低温状態での処理である。第2フェーズは、「300°C ≤ Ts < 500°C」の状態での処理である。第3フェーズは、「500°C ≤ Ts」の状態での処理である。

【0037】各フェーズの閾値となる温度300°C、500°Cは、次の基準で設定されている。第1の閾値300°Cは、水素分離膜62の水素脆化を回避可能な温度に基づいて設定されている。水素分離膜62は、低温状態で水素に接すると、水素を吸収して水素脆化を生じる。第1の閾値は、こうした特性を考慮して、例えば、水素分離膜62が水素に接触しても水素脆化を回避できる下限値よりも若干高い値に設定することができる。本実施例では、水素分離膜62にパラジウムの薄膜を用いた場合を考え、第1の閾値を300°Cに設定したが、水素分離膜62の素材に応じて任意に設定可能である。

【0038】第2の閾値500°Cは、水素分離部60の運転温度に基づいて設定される。第2の閾値は、本実施例では、500°Cに設定したが、水素分離膜62の素材に応じて任意に設定可能である。

【0039】水素分離部の温度Tsが300°C未満である場合には（ステップS12）、制御ユニット10は、第1フェーズの起動制御処理を実行する。この処理は、水素分離膜62が水素に接触することを回避しつつ、暖機する処理である。

【0040】第1フェーズの起動制御処理では、制御ユニット10は、水蒸気改質反応が生じないようにするために、蒸発器20の運転を制御して水蒸気の供給を停止する（ステップS20）。また、バルブ31、32を制御して、リーン燃焼となるよう原料および空気の量を制御する（ステップS22）。併せて、暖機を促進するため、バージガスの供給を停止する（ステップS24）。

【0041】リーン燃焼とは、理論空燃比よりも空気を過剰に供給した状態で原料の触媒燃焼を行うことを意味する。このとき、水素はほとんど生成されない。従つ

て、水素分離膜62の水素脆化を回避することができる。本実施例では、理論空燃比（以下、この空気量をトイキとも呼ぶ）の約4倍の空気を供給するものとした。このように多量の空気を導入することにより、燃焼温度を改質器40の運転温度、即ち約800°C程度に制御することができる。燃焼温度を抑えることにより、改質器40の過熱を回避することができ、触媒の劣化、熱応力の発生を抑制することができる。また、過剰な空気を供給することにより、水素分離部60には、高温の酸素を供給することができる。従って、水素分離膜62の表面に付着した析出炭素を酸化することができ、水素分離膜62を浄化することができる利点もある。

【0042】第2フェーズの起動制御処理では、水素分離膜62が水素脆化を生じない温度に到達しているため、制御ユニット10は、改質器40に水蒸気の供給を開始し（ステップS30）、改質制御を行う（ステップS32）。この時点では、リーン燃焼が停止され、リッチ燃焼、即ち部分酸化反応に適した量の空気が供給される。一方、第2フェーズでは、まだ暖機が完全に完了した状態ではないため、さらなる暖機の促進を図る必要がある。このため、制御ユニット10は、水素分離膜62を透過してきた水素の燃焼処理を行う（ステップS34）。即ち、ポンプ74を駆動してバージガスを循環させるとともに、ポンプ65から空気を供給することにより、透過してきた水素を酸化させるのである。酸化反応は、熱交換器75に担持された酸化触媒によって促進される。この反応で生じた熱により、水素分離部60、熱交換器75、および燃料電池70の暖機を促進することができる。供給される酸素量は、暖機の促進効果を考慮して種々の設定が可能である。本実施例では、リーン燃焼、即ち、水素を全て燃焼させるための理論値の約3倍を供給するものとした。過剰な酸素を供給することにより、水素分離部60の急激な温度上昇を抑制することができ、水素分離膜62の熱応力による破損を回避することができる。本実施例では、熱交換器75で水素の酸化を行うものとしたが、水素の酸化はバージガスの循環経路のいかなる部分で行うものとしてもよい。

【0043】第3フェーズの起動制御処理では、ほぼ暖機が完了しているため、制御ユニット10は、定常運転時と同等の運転を開始する。つまり、水蒸気の供給を行い（ステップS40）、改質制御を行う（ステップS42）と同時に、バージガスの供給を行う（ステップS44）。第2フェーズの制御と同様、ポンプ74を駆動してバージガスを循環させるが、ポンプ65を停止し、空気の供給は停止する。こうすることにより、透過された水素の消費を防ぐことができ、水素を燃料電池70で発電に利用することができる。

【0044】図3は起動制御処理における酸素量等のシーケンスを示す説明図である。水素分離部60の温度に応じて、起動制御のフェーズの変化を模式的に示した。

ここでは、説明の便宜上、水素分離部60の温度が線形的に上昇する場合を例示した。

【0045】先に説明した通り、温度が300℃に至るまでの期間、即ち時刻t0～t1までの期間は、第1フェーズの起動処理が行われる。従って、改質側の酸素、即ち改質器40に供給される酸素は、ストイキの約4倍程度となる。一方、改質器40への水蒸気の供給、およびバージガスの供給は停止される。改質器40に多量の酸素が供給される結果、水素分離部60は、酸素リッチな雰囲気に保たれる。

【0046】温度が300～500℃の期間、即ち時刻t1～t2までの期間は、第2フェーズの起動処理が行われる。従って、改質側の酸素は、部分酸化反応に適した量に低減される。併せて、改質器40への水蒸気の供給が開始される。これにより、改質器40では水素が生成されるから、水素分離部60には水素リッチな雰囲気が形成される。第2フェーズでは、水素分離膜62を透過した水素を燃焼するため、バージガスの循環経路に水素燃焼用の酸素が供給される。

【0047】温度が500℃に達した後、即ち、時刻t2以降の期間では、第3フェーズの起動処理が行われる。この処理では、改質器40への酸素および水蒸気の供給量は第2フェーズと同等である。水素分離部60は水素リッチな雰囲気に保たれる。第3フェーズでは、水素分離部60の暖機が不要となるから、バージガスの循環経路への酸素供給が停止される。こうして、水素生成装置は、定常運転に移行する。

【0048】以上で説明した第1実施例としての水素生成装置によれば、低温状態において改質器40でリーン燃焼することにより、水素の生成を抑制することができ、水素分離膜62の水素脆化を回避することができる。

【0049】A3. 第1実施例の変形例：図4は変形例としての起動制御処理のシーケンスを示す説明図である。第1実施例の制御処理（図2）と同様のフローチャートに従って、制御ユニット10は3段階のフェーズに分けて起動制御を実行する。変形例では、第1フェーズにおける処理のみが第1実施例と相違する。なお、図示の都合上、図4では、水素分離部60の雰囲気を省略したが、雰囲気の推移は、第1実施例と同様である。

【0050】第1実施例では、第1フェーズにおいてバージガスの供給を停止した。変形例では、バージガスを定常運転時と逆方向に供給する。かかる供給は、例えば、ポンプ74を逆方向に駆動することにより実現される。ポンプ74とは別に、バージガスを逆方向に流すためのポンプを設けるものとしてもよい。図1で説明した通り、定常運転時に改質ガスとバージガスとが対向流となるよう水素分離部60は構成されているから、変形例では起動時に両者が同方向に流れることになる。但し、第1フェーズでは、バージガスへの酸素の供給は行わな

い。つまり、ポンプ65の運転は停止されている。

【0051】変形例の制御処理によれば、水素分離膜62を挟んで高温の改質ガスと比較的低温のバージガスとを同方向に流すことができ、水素分離膜62の均一な温度上昇を図ることができる。従って、熱応力による水素分離膜62の損傷を抑制することができる。

【0052】第1フェーズにおいて、逆流させるバージガスの流量は、一定量としてもよいが、変形例では、水素分離部60の温度に応じて調整するものとした。図示する通り、水素分離部60の温度が高くなるにつれてバージガスの流量を抑えるものとした。こうすることにより、水素分離膜62のより均一な温度上昇を図ることができる。バージガスの流量と温度との関係は、線形、非線形を問わず、種々の設定が可能である。

【0053】第1実施例では、バージガスの供給を停止し、変形例では、逆方向にバージガスを供給する場合を例示した。両者を適宜、使い分けるものとしてもよい。例えば、第1フェーズを水素分離部60の温度に応じて2つのフェーズに更に分割し、それぞれバージガスの供給停止、逆方向の供給を使い分けることができる。

【0054】B. 第2実施例：

B1. システム構成：図5は第2実施例としての燃料電池システムの概略構成を示す説明図である。第1実施例とほぼ同じ構成であるが、改質器40と水素分離部60との間に、空気を供給可能となっている点で相違する。空気の供給量は、制御ユニット10Aによりバルブ41の開度を調整することによって制御される。ここでは、改質器40と熱交換器50との間に空気を供給する場合を例示したが、熱交換器50と水素分離部60との間で空気を供給する構成を探ることもできる。

【0055】B2. 起動制御処理：図6は第2実施例における起動制御処理のフローチャートである。第1実施例と同様、300℃、500℃を閾値として、3段階のフェーズに分けて制御を行う。第2実施例では、第1フェーズの処理が第1実施例と相違する。

【0056】第1フェーズの処理では、制御ユニット10Aは、改質制御を実行する（ステップS50）。即ち、改質器40に水蒸気、酸素、原料を供給し、水蒸気改質と部分酸化反応を生じさせる。こうして生成された改質ガスには、少なからず水素が含有されている。

【0057】制御ユニット10Aは、併せて、燃焼用の酸素を供給する（ステップS52）。つまり、バルブ41の開度を増大し、改質ガスに空気を混入する。改質ガス中の水素は、この空気中の酸素により、水素分離部60またはその上流で燃焼される。従って、水素分離膜62と水素の接触は抑制される。また、燃焼によって生じた熱で、水素分離部60の暖機が促進される。

【0058】第2実施例では、水素分離部60の温度Tsに応じて第1フェーズの制御を更に2段階に分けている。温度Tsが250℃以下の場合には（ステップS5

4)、上述した水素の燃焼が行われる。一方、温度 T_s が 250°C を超えた場合には、第2フェーズへの移行制御が行われる。本実施例では、改質器40での改質反応を一時的にリーン燃焼に切り換えるとともに（ステップS56）、バルブ41の開度を増大して酸素の供給量を増加させる（ステップS58）。リーン燃焼は、第1実施例における第1フェーズの運転と同じ様で行われる。リーン燃焼時には、水蒸気の供給を継続してもよいし、停止してもよい。これにより、水素分離部60には、酸素リッチな雰囲気が形成される。従って、多量の高温酸素によって水素分離膜62の析出炭素を浄化することができる。

【0059】移行制御の閾値となる温度 250°C では、析出炭素の浄化に要する期間を考慮して、適宜設定可能である。また、第2実施例では、リーン燃焼（ステップS56）と酸素量の増大（ステップ58）とを併用したが、炭素の浄化に必要な酸素を供給可能であれば、いずれか一方のみを用いるものとしてもよい。

【0060】図7は第2実施例の起動制御処理におけるシーケンスを示す説明図である。先に説明した通り、温度が 250°C に至るまでの期間、即ち時刻 $t_{a0} \sim t_{a1}$ までの期間は、第1フェーズの起動処理が行われる。従って、改質側の酸素、即ち改質器40に供給される酸素は、部分改質に適した量となる。一方、水素分離部60の上流側では、改質ガス中の水素を燃焼するための燃焼用酸素が供給される。改質器40で水素が生成されるものの、その水素は燃焼されるため、水素分離部60は、水素リッチな雰囲気とはならない。また、過剰な酸素も供給されないため、酸素リッチな雰囲気ともならない。もっとも、この段階で燃焼用酸素を過剰に供給し、水素分離部60に酸素リッチな雰囲気を形成するものとしてもよい。

【0061】温度が $250 \sim 300^{\circ}\text{C}$ の期間、即ち、時刻 $t_{a1} \sim t_{a2}$ の期間は、第1フェーズから第2フェーズへの移行処理が行われる。従って、改質器にはリーン燃焼、即ちストイキの約4倍程度の空気が供給される。また、燃焼用の酸素量も増大される。これによって、水素分離部60には酸素リッチな雰囲気が形成され、水素分離膜62の炭素浄化が行われる。

【0062】時刻 $t_{a0} \sim t_{a2}$ の期間、第1実施例と同様、パージガスの運転は停止されるが、先に説明した変形例と同様、パージガスを逆流させるものとしてもよい。

【0063】温度が $300 \sim 500^{\circ}\text{C}$ の期間、即ち、時刻 $t_{a2} \sim t_{a3}$ の期間は、第2フェーズの起動処理が行われる。また、温度が 500°C に達した後の期間、即ち、時刻 t_{a3} 以降の期間は、第3フェーズの起動処理が行われる。これらの処理は、第1実施例と同様であるため、説明を省略する。

【0064】以上で説明した第2実施例の水素生成装置

によれば、起動時には改質ガス中に含まれる水素を燃焼することにより、水素分離膜62の水素脆化を抑制することができる。また、水素の燃焼によって得られる熱により、水素分離膜62の暖機を促進することができる。

【0065】第2実施例では、燃焼用の酸素として外部から空気を導入する場合を例示した。燃焼用の酸素は、加熱器21の排気を利用するものとしてもよい。加熱器21の排気中は、比較的酸素濃度が低い。従って、かかる排気を供給することにより、改質ガス中の水素が急激に燃焼することを回避でき、水素分離部60の温度の急上昇を抑制することができる。

【0066】C. 変形例：実施例では、起動時に、改質ガスが熱交換器50を介して水素分離部60に供給される場合を例示した。改質器40と水素分離部60の間に熱交換器50をバイパスする流路を設け、起動時にはこの流路に改質ガスを流すものとしてもよい。熱交換器50をバイパスすることにより、改質ガスの熱を有効に水素分離部60に伝達することができ、暖機を促進することができる。バイパス流路の設置に代えて、起動時には熱交換器50の運転を停止するものとしてもよい。

【0067】実施例では、起動時の処理を例示した。本発明における処理は、起動時に限らず、水素分離膜62が水素脆化を生じる可能性がある程の低温状態にある場合に適用可能である。また、実施例では、第1～第3のフェーズの処理を順に実行する場合を例示したが、水素分離膜62の温度に応じていずれかのフェーズを省略しても差し支えない。

【0068】実施例では、水素分離膜62の温度を検出して、制御処理の各フェーズを切り換える場合を例示した。フェーズの切り換えは、水素分離膜62の温度に関連した種々のパラメータを利用することができます。例えば、起動処理を開始した後の経過時間などに基づいてフェーズの切り換えを行うものとしてもよい。

【0069】以上で説明した第1実施例および第2実施例は、両者を適宜組み合わせて用いることもできる。例えば、水素分離部60の温度に応じて、第1実施例で例示した起動制御処理と第2実施例で例示した起動処理とを切り換えてよい。

【0070】以上、本発明の種々の実施例について説明したが、本発明はこれらの実施例に限定されず、その趣旨を逸脱しない範囲で種々の構成を探ることができることはいうまでもない。例えば、以上の制御処理はソフトウェアで実現する他、ハードウェア的に実現するものとしてもよい。

【図面の簡単な説明】

【図1】第1実施例としての燃料電池システムの概略構成を示す説明図である。

【図2】起動制御処理のフローチャートである。

【図3】起動制御処理における酸素量等のシーケンスを示す説明図である。

【図4】変形例としての起動制御処理のシーケンスを示す説明図である。

【図5】第2実施例としての燃料電池システムの概略構成を示す説明図である。

【図6】第2実施例における起動制御処理のフローチャートである。

【図7】第2実施例の起動制御処理におけるシーケンスを示す説明図である。

【符号の説明】

10、10A…制御ユニット

20…蒸発器

21…加熱器

30…混合部

31…バルブ

40…改質器

41…バルブ

50…熱交換器

60…水素分離部

61…改質ガス流路

62…水素分離膜

63…水素流路

64…温度センサ

65…ポンプ

70…燃料電池

71…アノード

72…カソード

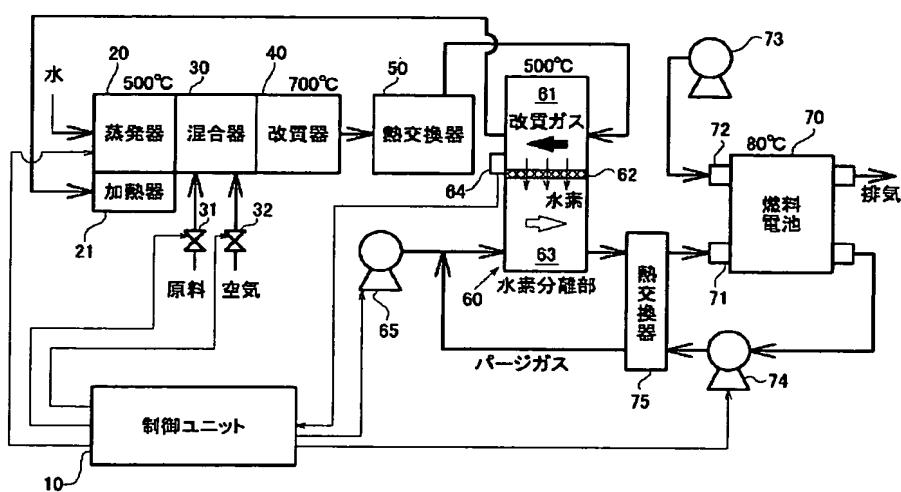
73…プロワ

74…ポンプ

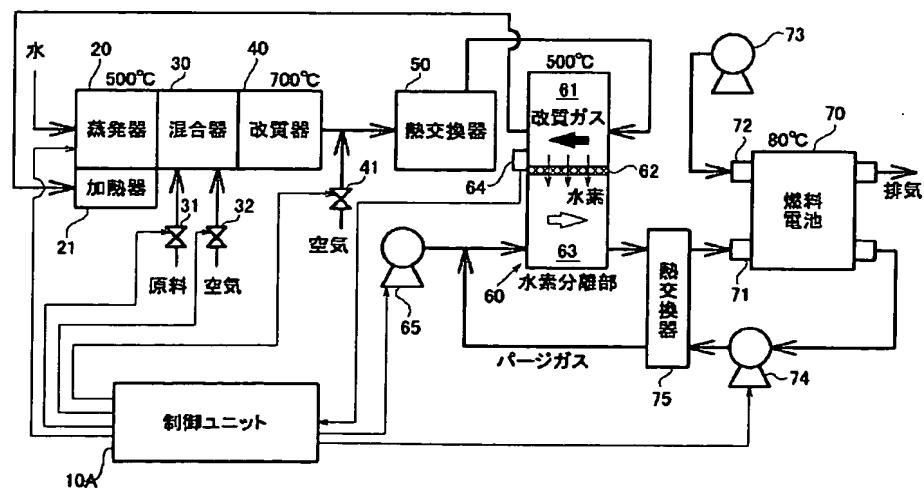
75…熱交換器

10
41…バルブ
50…熱交換器
60…水素分離部
61…改質ガス流路
62…水素分離膜
63…水素流路
64…温度センサ
65…ポンプ
70…燃料電池
71…アノード
72…カソード
73…プロワ
74…ポンプ
75…熱交換器

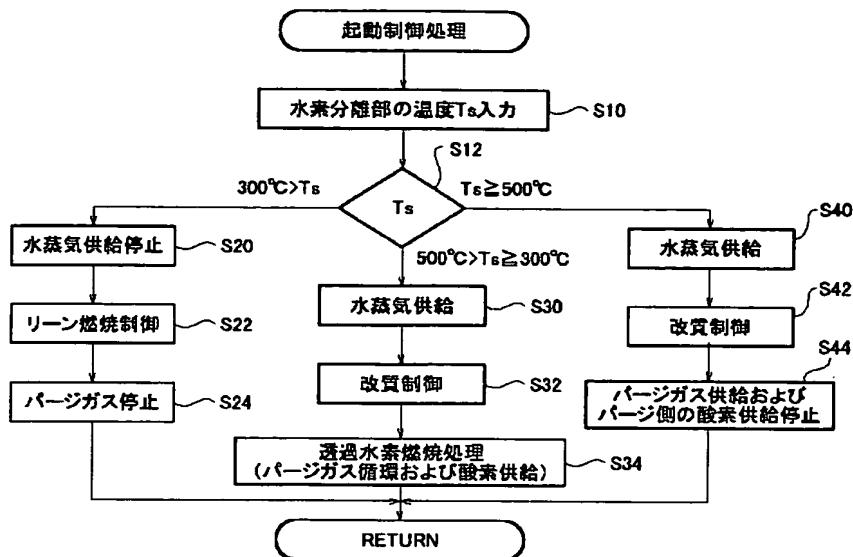
【図1】



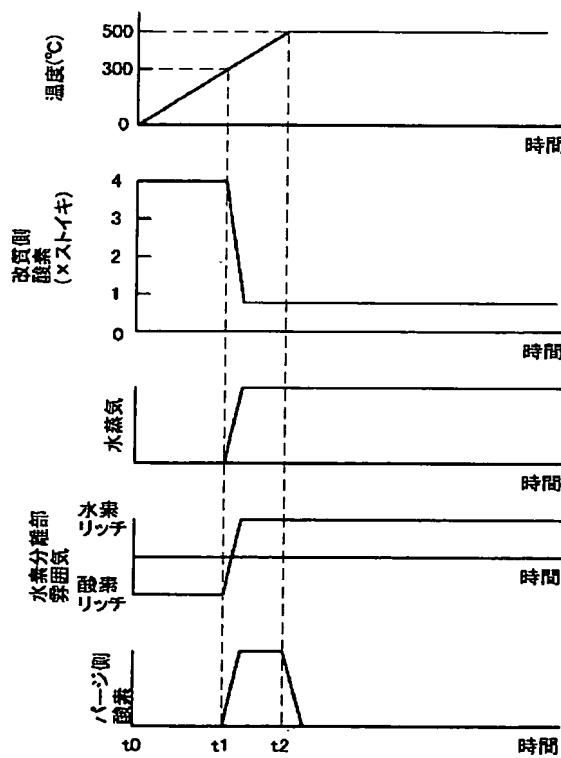
【図5】



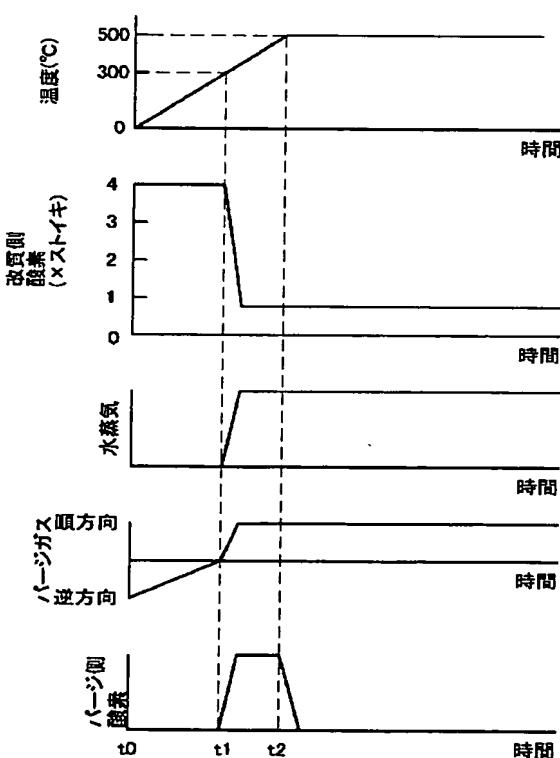
【図2】



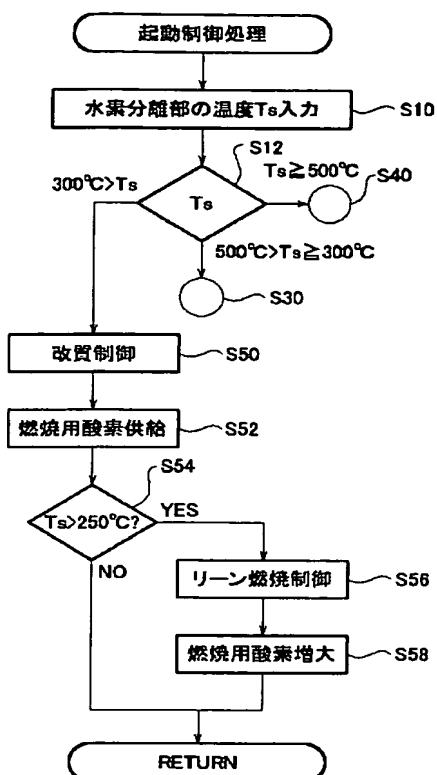
【図3】



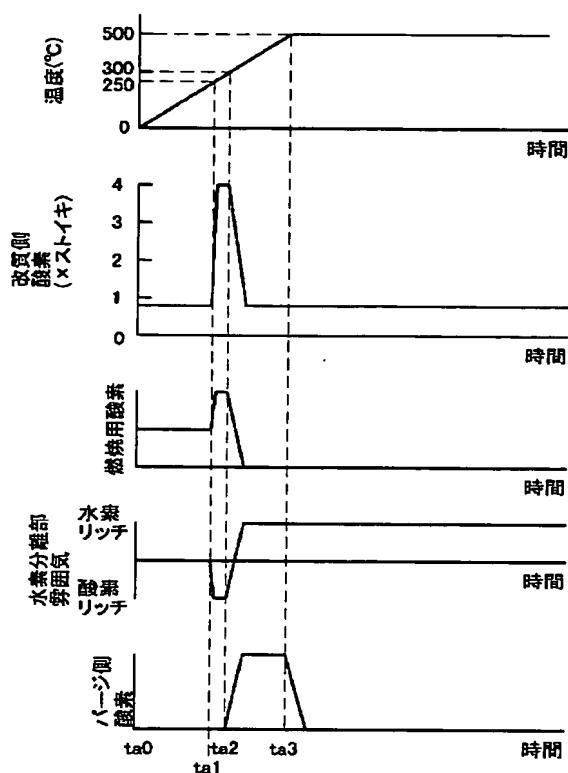
【図4】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 中田 俊秀
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 伊藤 直樹
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

F ターム(参考) 4G040 AA29 AB01
5H027 AA02 BA01 BA16 KK21 KK31
KK41 MM00